



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 61 749 A 1**

(5) Int. Cl.⁷:
C 23 C 4/10
C 23 C 4/08

RECEIVED
APR 28 2005
GENERAL ELECTRIC CO.
IPO

<p>(71) Anmelder: Federal-Mogul Burscheid GmbH, 51399 Burscheid, DE</p>	<p>(72) Erfinder: Herbst-Dederichs, Christian, Dr., 51399 Burscheid, DE</p>
	<p>(56) Entgegenhaltungen: US 60 25 034 WO 97 18 341 A1</p>

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verschleißschutzschicht für Kolbenringe mit sehr kleinen Wolfram-Karbiden

(57) Verschleißschutzschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, die mindestens aus dem Werkstoff Wolfram-Karbid und mindestens einer weiteren metallischen Phase besteht, wobei die Verschleißschutzschicht aus einem Pulver gebildet ist, welches als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und überwiegend aus dem Hartsstoff Wolfram-Karbid sowie mindestens einer weiteren metallischen Phase der Elemente Cobalt, Nickel und Chrom besteht, das keine nachträgliche versprödende Wärmebehandlung erfahren hat, wobei die Wolfram-Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im Wesentlichen kleiner als 1 µm ist und mittels thermischem Spritzen auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass sich eine metallische Bindefase als zähe Matrix ausbildet, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbide eingelagert sind.

DE 100 61 749 A 1

DE 100 61 749 A 1

Beschreibung

- [0001] Verschleißschutzschicht für Kolbenringe in Brennkrautmaschinen, die mindestens aus den Werkstoffen Wolfram-Karbid, Cobalt und Chrom gebildet ist. Dabei wird die erfindungsgemäße Beschichtung durch den Einsatz eines aus den Werkstoffkomponenten gebildeten Komposit-Pulvers, das mittels thermischen Spritzens auf die Lauffläche der Kolbenringe aufgetragen wird, erzeugt.
- [0002] Die Laufflächen von Kolbenringen in Verbrennungskraftmaschinen unterliegen während ihres Einsatzes einem Verschleiß. Um den Verschleiß zu minimieren, werden die Laufflächen der Kolbenringe mit einer Schutzschicht beaufschlagt. Je nach eingesetztem Fertigungsverfahren gehört es zum allgemeinen Stand der Technik, diese Schichten mittels eines Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahrens zu erzeugen. Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmaterial, das als Pulver vorliegt, mittels einer Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole geschmolzen und auf den Kolbenring aufgespritzt. Die EP 0 960 954 A2 offenbart ein entsprechendes Pulver zur Erzeugung dieser Verschleißschutzschichten. Dieses Pulver enthält Nickel, Chrom und Kohlenstoff, wobei das Chrom als Chrom-Karbid und als Nickel-Chrom-Legierung vorliegen kann. Der Aufsatz: "The Application of Cermet Coating on Piston Ring by HVOF" von H. Fukutome, aus dem Jahre 1995, vom japanischen Kolbenringhersteller Teikoku Piston Ring, beschreibt ebenfalls den Einsatz von Chrom-Karbiden und Nickel-Chrom-Legierungen zur Erzeugung von Verschleißschichten mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens. Die in beiden Schriften zum Einsatz kommenden Legierungskomponenten bilden eine Nickel-Chrom-Matrix, in die je nach Legierungsanteil Chrom-Karbide eingelagert sind. Nacheilig an diesen Schichten ist, dass sie aufgrund ihrer Härte und Sprödigkeit rissanfällig sind, wobei die Rissanfälligkeit sogar der lebensdauerbestimmende Faktor für die Kolbenringe sein kann. Diese Rissanfälligkeit resultiert aus den großen Karbiddurchmessern, was spannungsbedingt zu Karbidausbrüchen und damit zum Ringverschleiß führt.
- [0003] Insbesondere in den plasmabehandelten Pulvern liegen die Karbide in einer bereits zersetzen Form vor, so dass die Matrix versprödet und die Karbide durch Umwandlung vom Cr₃C₂ zu Cr₇C₃ oder sogar zu Cr₂₃C₆ an Härte verlieren. Um diesem Nachteil entgegenzutreten, werden in der DE 197 20 627 A1 dem Spritzpulver 20 bis 80 Vol-% Molybdän zugemischt. Molybdän besitzt eine relativ hohe Zähigkeit und kann somit das Risswachstum stoppen. Die Patentanmeldung offenbart bevorzugte Beschichtungen aus gesintertem Chrom-Karbid- und Nickel-Chrom-Pulvern mit bis zu 100 Gcw.-% Molybdän. Durch das Einbringen des Molybdäns in das Pulver entstehen aber in der daraus resultierenden Schicht Phasen aus Molybdän, die annähernd die Größe des Ausgangspulvers besitzen und in der Regel einen Durchmesser von 5 bis 50 µm besitzen. Negativ wirkt sich dabei die relativ niedrige Abriebbeständigkeit des Molybdäns aus; die Molybdänphasen werden bevorzugt verschlissen, und folglich nimmt die Verschleißbeständigkeit der Schutzschicht ab.
- [0004] Neben den Chrom-Karbiden werden auch Wolfram-Karbide in die Matrix der Verschleißschutzschicht mit eingelagert. Die europäische Patentschrift EP 0 512 805 B1 beschreibt die Bildung eines Oberflächenschutzes mit Chrom- und Wolfram-Karbiden, wobei die eingelagerten Wolfram-Chrom-Karbide eine Partikelgröße im Bereich von 25–100 µm aufweisen. Wolfram-Karbide sind härter als Chrom-Karbide und besitzen eine sehr hohe Druck- und Verschleißbeständigkeit. Die außergewöhnlich harten Wolfram-Karbide zeigen aber gleichzeitig einen deutlichen Nachteil bei der Bearbeitung der erzeugten Oberfläche. Die Oberfläche kann mit herkömmlichen Schleifscheiben nicht mehr bearbeitet werden; eine Bearbeitung ist lediglich mit sehr hochwertigen und gleichzeitig teuren Schleifscheiben möglich. Ein weiterer Nachteil ist, dass es ähnlich wie bei den Chrom-Karbiden, bedingt durch die tribologischen Beanspruchungen, zu Karbidausbrüchen kommen kann.
- [0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die zum Stand der Technik gehörigen Nachteile zu überwinden und eine Verschleißschutzschicht zu erzeugen, die nahezu rissfrei ist und eine hohe Verschleißbeständigkeit besitzt.
- [0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 gelöst; vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen dokumentiert.
- [0007] Die erfindungsgemäße Verschleißschutzschicht für die Lauffläche des Kolbenrings ist aus einem Pulver gebildet, welches als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und mindestens aus den Legierungskomponenten Wolfram-Karbid und mindestens einem der metallischen Elemente Nickel, Cobalt, Chrom besteht, das keine nachträgliche, versprödende Wärmebehandlung erfahren hat, wobei die Wolfram-Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im wesentlichen kleiner als 1 µm ist und im Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahren auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass sich eine Bindefase als Cobalt-Chrom-Matrix ausbildet, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbide eingelagert sind.
- [0008] Der Einsatz eines Pulvers mit Wolfram-Karbiden, die eine Karbidgröße von vorzugsweise weniger als 1 µm besitzen, ist ein wesentlicher Unterschied zu den herkömmlich eingesetzten Pulvern; deren mittlere Karbidgröße liegt bei deutlich über 2 µm, meistens jedoch sogar über 5 µm. Durch die Verringerung der Karbidgröße wird der Karbidausbruch verringert, und die Rissgefahr wird minimiert. Ein Vorteil, der die Bearbeitung der erzeugten Schichten wesentlich vereinfacht. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass neben einer Bearbeitung bei völliger Rissfreiheit mit herkömmlichen Schleifscheiben auch eine Honung zur Glättung der Oberfläche problemlos möglich ist, dass heißt, eine Fertigbearbeitung ist nicht kostenintensiver als bei einer mittels heutiger Plamaspritztechniken erzeugten, weicheren Verschleißschutzschicht.
- [0009] Versuche in realen Verbrennungsmotoren haben gezeigt, dass eine nach dem Hauptanspruch ausgebildete, auf den Kolbenring aufgebrachte Verschleißschutzschicht eine völlige Rissfreiheit und ein mit galvanisch erzeugten Schichten vergleichbares Verschleißverhalten aufwies.
- [0010] Die Bindefase, welche die Matrix zur Einlagerung der Wolfram-Karbide bildet, besteht nach Patentanspruch 1 aus mindestens einem der metallischen Elemente Cobalt, Nickel, Chrom. Die Metallanteile in der Legierung dienen insbesondere als Bindemittel für die wolframkarbidreichen Bereiche. Als Hartstoffphasen sind die Wolfram-Karbide die Träger der Härte und bestimmen unter andrem die Verschleißeigenschaften, während das Bindemittel der Verschleißschutzschicht die Zähigkeit verleiht. Die in den Unteransprüchen beschriebenen Molybdänphasen liegen im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten 5 bis 50 µm großen Molybdänphasen lediglich in einer Größe von unter 5 µm vor, so dass keine verschleißerhöhenden Phasen in der Matrix vorliegen.

DE 100 61 749 A 1

- [0011] Anhand der folgenden Ausführungsbeispiele soll die Legierungszusammensetzung in den verwendeten Pulvern beispielhaft dargestellt werden.
 [0012] Die im Unteranspruch 3 definierte Verschleißschutzschicht besteht aus Wolfram-Karbiden, die in eine im wesentlichen aus Cobalt und Chrom gebildete Matrix eingelagert sind. Eine entsprechende Pulverzusammensetzung zur Erzeugung der benannten Verschleißschutzschicht kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

5

Tabelle

Legierungselemente im Pulver

Leg.-element	% - Anteil im Pulver
Chrom	0,1 – 10,0
Cobalt	5,5 – 19,0
Kohlenstoff	4,4 – 6,0
Wolfram	Rest

10

15

20

- [0013] Eine nach Unteranspruch 4 definierte Verschleißschutzschicht besteht aus Wolfram-Karbiden, die in eine im wesentlichen aus Nickel und Chrom gebildete Matrix eingelagert sind. Eine entsprechende Pulverzusammensetzung zur Erzeugung der benannten Verschleißschutzschicht kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

25

Legierungselemente im Pulver

Leg.-element	% - Anteil im Pulver
Chrom	0,1 – 10,0
Nickel	6,0 – 20,0
Kohlenstoff	4,4 – 6,0
Wolfram	Rest

30

35

40

- [0014] In einer nach dem Unteranspruch 7 erzeugten Verschleißschutzschicht können neben den Wolfram-Karbiden auch Chrom-Karbide vorliegen, die zum Beispiel in eine im wesentlichen aus Nickel und Chrom gebildete Matrix eingelagert sind. Eine entsprechende Schicht kann aus den Legierungsbestandteilen der folgenden Tabelle erzeugt werden:

45

Tabelle

Legierungselemente im Pulver

Leg.-element	% - Anteil im Pulver
Chrom	18,0 – 24,0
Nickel	6,0 – 8,0
Kohlenstoff	9,4 – 10,3
Wolfram	Rest

50

55

Patentansprüche

1. Verschleißschutzschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, die mindestens aus dem Werkstoff Wolfram-Karbid und mindestens einer weiteren, metallischen Phase besteht, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzschicht aus einem Pulver gebildet ist, welches als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und überwiegend aus dem Hartsstoff Wolfram-Karbid sowie mindestens einer weiteren, metallischen Phase der Elemente Cobalt, Nickel und Chrom besteht, das keine nachträgliche, versprödende Wärmebehandlung erfahren hat, wobei die Wolfram-Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im wesentlichen kleiner als 1 µm ist und mittels thermischen Spritzens auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass sich eine metallische Bindefase als zähe Matrix ausbildet, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbide eingelagert sind.

60

65

DE 100 61 749 A 1

2. Verschleißschutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Legierungsanteil an Wolfram-Karbiden in der Verschleißschutzschicht mindestens 50 Gew.-% aber höchstens 98 Gew.-% beträgt.
3. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindefase aus Cobalt besteht, mit bis zu 20 Gew.-% an Chrom.
4. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindefase aus Nickel besteht, mit bis zu 20 Gew.-% an Chrom.
5. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zusätzlich Molybdän enthält, so dass beim Spritzen eine Cobalt-Chrom-Molybdän-Matrix oder eine Nickel-Chrom-Molybdän-Matrix erzeugt wird, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbide eingelagert sind.
6. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Wolfram-Karbiden zusätzlich Chrom-Karbide in der Matrix enthalten sind.
7. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Spritzverfahren ein Hochgeschwindigkeits-Flammspritzverfahren ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65